

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER
MAY 07 2007

PATENT
Docket No. 287.00090101

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): O'BRIEN et al.)
Serial No.: 10/817,651) Patent No.: 7,189,787
Confirmation No.: 3369)
Filed: April 2, 2004) Issued: March 13, 2007
For: AQUEOUS DISPERSIONS AND COATINGS

FACSIMILE TRANSMISSION TO THE PTO

Commissioner for Patents
Mail Stop Post Issue
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

FAX NUMBER: (571) 273-8300
Total Pages (including cover page): 5
Time: 9:49 am (Central Time)
(Transmission must be complete by
midnight eastern time.)

The following papers are being transmitted to the Patent and Trademark Office by facsimile transmission: Request for Placement of Documents in Patent File under 37 C.F.R. §1.501 (2 pgs);
copy of document cited for placement in the patent file (2 pgs)

Please consider this a PETITION FOR EXTENSION OF TIME for a sufficient number of months to enter these papers and please charge any additional fees or credit overpayment to Deposit Account No. 13-4895.

Mueting, Raasch & Gebhardt, P.A.
Customer Number: 26813

May 7, 2007
Date

By: [Signature]
Ann M. Mueting
Reg. No. 33,977
Direct Dial (612)305-1217

CERTIFICATE UNDER 37 C.F.R. §1.8: The undersigned hereby certifies that this Facsimile Cover Sheet and the paper(s), as described hereinabove, are being transmitted by facsimile in accordance with 37 CFR §1.6(d) to the Patent and Trademark Office addressed to the Commissioner for Patents, Mail Stop Post Issue, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on this 7th day of May, 2007, at 9:49 am (Central Time).

May 7, 2007
Date

Signature: [Signature]
Name: Danielle Monok

If you do not receive all pages, please contact us at (612)305-1220 (ph) or (612)305-1228 (fax).

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER
MAY 07 2007

PATENT
Docket No. 287.0009 0101

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): O'BRIEN et al.)
Serial No.: 10/817,651) Patent No.: 7,189,787
Confirmation No.: 3369)
Filed: April 2, 2004) Issued: March 13, 2007
For: AQUEOUS DISPERSIONS AND COATINGS

REQUEST FOR PLACEMENT OF DOCUMENTS IN
PATENT FILE UNDER 37 CFR §1.501

Mail Stop Post Issue
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Please add the following document to the above-identified U.S. Patent and
Trademark Office file:

Copy Enclosed	Documents
✓	Niangui et al. "Synthesis of glycidyl methacrylate," <i>Thermosetting Resin</i> , 2002; 17(1):27-28. English Abstract only.

The above referenced document was cited in an Office Action (mailed January
19, 2007) from the Chinese Patent Office from a related Chinese Patent Application.

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER
MAY 07 2007

Request for Placement of Documents in Patent File under 37 C.F.R. § 1.501

Page 2 of 2

Applicant(s): O'BRIEN et al.

Serial No.: 10/817,651

Confirmation No.: 3369

Patent No.: 7,189,787

Issued: March 13, 2007

For: AQUEOUS DISPERSIONS AND COATINGS

The Examiner is invited to contact Applicants' Representatives, at the below-listed telephone number, if there are any questions regarding this submission.

CERTIFICATE UNDER 37 C.F.R. 1.8:

The undersigned hereby certifies that this paper is being transmitted by facsimile in accordance with 37 CFR § 1.6(d) to the Patent and Trademark Office, addressed to: Mail Stop Post Issue, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on this 7th day of May, 2007, at 9:49 am (Central Time).

By: Danielle Moroz
Name: Danielle Moroz

Respectfully submitted

By

Mueting, Raasch & Gebhardt, P.A.

P.O. Box 581415

Minneapolis, MN 55458-1415

Phone: (612)305-1220

Facsimile: (612)305-1228

Customer Number 26813

Date

May 7, 2007

By:

Ann M. Mueting

Reg. No. 33,977

Direct Dial (612)305-1217

①

甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成

王念贵、叶楚平、朱瑞芝

(湖北大学化材学院,湖北 武汉 430062)

摘 要: 在季铵盐催化作用下, 甲基丙烯酸与环氧氯丙烷反应生成甲基丙烯酸缩水甘油酯。实验结果表明, 二步法可获得较高的产率。

关键词: 相转移催化; 甲基丙烯酸缩水甘油酯 环氧树脂

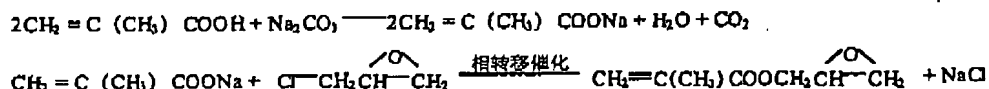
中图分类号: TQ225. 241 文献标识码: B 文章编号: 1002-7432(2002)01-0027-02

1 前言

甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 由于分子内含有双键和环氧基, 广泛用于粘合剂、涂料及多种材料的改性。通过甲基丙烯酸缩水甘油酯改性的高分子材料, 其耐温性能、耐水性能、粘接强度等都得到提高。甲基丙烯酸缩水甘油酯可以通过甲基丙烯酸甲酯与缩水甘油进行酯交换得到^[1], 但由于缩水甘油价高, 至今仍未工业化生产。近来, 国内对 GMA

的合成工艺进行了一些研究^[2-4],主要问题是产率低导致产品成本高。本文采用两种方法合成 GMA,即一步法和二步法。一步法是将甲基丙烯酸、碳酸钠、环氧氯丙烷在相转移催化剂的作用下生成 GMA。二步法是将甲基丙烯酸与氢氧化钠反应生成甲基丙烯酸钠,干燥脱水后再与环氧氯丙烷反应生成 GMA。实验结果表明,二步法产率高。

2 原理



3 实验部分

3.1 主要原料

甲基丙烯酸 (MAA), 分析纯; 环氧氯丙烷 (ECH), 化学纯; 甲基丙烯酸钠, 自制; 无水碳酸钠, 化学纯; 氢氧化钠, 化学纯; 十六烷基三甲基溴化铵, 分析纯; 去离子水, 自制; 对苯二酚, 化学纯; 3, 5-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT), 工业品。

3.2 一步法合成 GMA

在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗、分水器、温度计的四口烧瓶里，一次性加入环氧氯丙烷、无水 Na_2CO_3 、相转移催化剂，搅拌升温，待升到一定温度时，开始滴加含有抗氧剂的甲基丙烯酸，40 min 内滴完，而后恒温搅拌 4 h，冷却，抽滤，得到淡黄色透明液体，在 180 mmHg、46~48℃蒸馏回收环氧氯丙烷，然后在 5 mmHg、58~60℃蒸出产物 GMA。加 0.05% 的抗氧剂，搅拌均匀后保存。

3.3 二步法合成 GMA

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶里，加入一定量的甲基丙烯酸钠，环氧氯丙烷，对苯二酚，抗氧剂，十六烷基三甲基溴化铵，控制在一定温度反应 4 h 后，降温，抽滤。在和一步法相同的条件下蒸馏回收环氧氯丙烷，蒸出产物 GMA，加抗氧剂后保存。

3.4 红外光谱分析

经减压蒸馏得到无色透明液体, 843.58 cm^{-1} , 909.17 cm^{-1} , 1255.68 cm^{-1} 为环氧基的特征吸收峰, 1637.88 cm^{-1} , 1404.14 cm^{-1} 为 1, 1-二取代 α, β -不饱和酯的特征吸收峰。由此可以表明产品为 GMA, 图 1 为其红外光谱图。

3.5 产率的测定

以环氧氯丙烷为溶剂和参比液, 通过分光光度计测得 GMA 的最大吸收波长, 在最大吸收波长下制作 GMA 在环氧氯丙烷中的工作曲线。反应结束后, 将产物定量稀释, 并测定其在最大吸收波长处的吸收值, 与工作曲线比较即可得出甲基丙烯酸缩水甘油酯合成反应的产率。

① 收稿日期: 2001-06-21; 修回日期: 2001-09-17

作者简介: 王念慈 (1962—), 男, 湖北武昌人, 硕士, 讲师, 主要从事高分子材料的合成与应用。

© 1994-2004 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

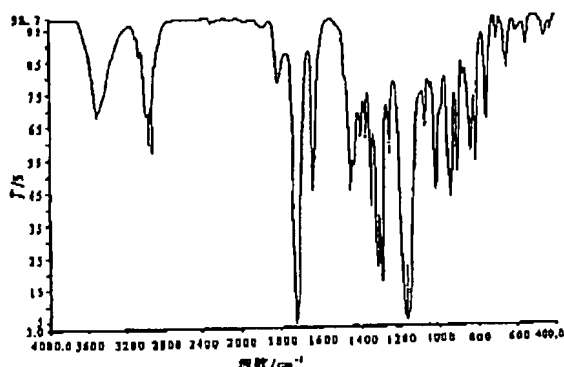


图1 GMA 红外光谱图

4 结果与讨论

4.1 一步法

表1 实验数据及处理结果

序号	温度/ C	m(MAA)/ m(ECH)	m(阻聚剂)/ g	m(抗氧剂)/ g	产率/ %
1	100~104	1.6	—	—	40.83
2	105~110	1.3	—	—	54.97
3	106~110	1.4	0.01	—	51.24
4	105~110	1.4	—	—	53.24
5	105~110	1.3	—	—	47.93
6	105~110	1.3	—	0.005	61.26
7	105~110	1.4	—	0.005	55.69

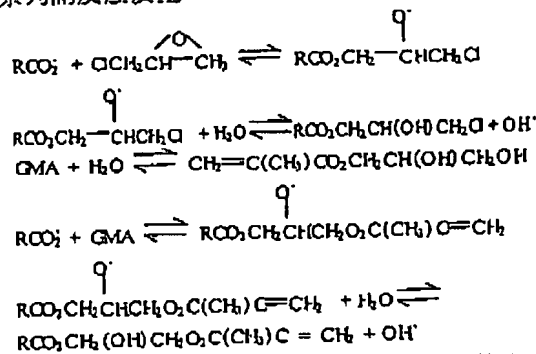
$m(\text{MAA}) = 4.3 \text{ g}; m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2.9 \text{ g}; m(\text{抗氧剂}) = 0.005 \text{ g};$
 $m(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}) = 0.01 \text{ g}; m(\text{十六烷基三甲基氯化铵})$
 $= 0.1 \text{ g}; m(\text{BHT}) = 0.005 \text{ g}.$

在甲基丙烯酸与碳酸钠反应生成甲基丙烯酸钠时, 发生溶胀, 需要大量的溶剂。通过实验表明在滴加甲基丙烯酸之前加入相转移催化剂, 可以很好地避免这种现象的发生, 使反应在较少溶剂里得以顺利进行。这是由于滴加的甲基丙烯酸与 Na_2CO_3 瞬间生成甲基丙烯酸钠后, 在相转移催化剂的作用下很快与过量的环氧氯丙烷生成 GMA 和 NaCl , NaCl 粉末对溶剂吸附力差, 避免溶胀现象的发生, 在 $n(\text{MAA}) : n(\text{ECH}) = 1:3$ 时, 反应仍然可

以顺利进行。由表1可以看出, 抗氧剂的加入一方面可以阻止氧化反应的发生, 另一方面可以抑制自由基引发, 减少单体聚合。温度是提高反应速度的重要因素, 温度升高, 反应速度加快。

4.2 二步法

在 $105 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{甲基丙烯酸钠})/n(\text{环氧氯丙烷}) = 1:3$, 十六烷基三甲基氯化铵 1.0% , 抗氧剂 0.1% 条件下, 反应 4 h 可以获得 87.5% 的产率。同一步法相比, 产率高的很多, 主要原因是反应过程中没有水生成, 因为水的存在可以导致一系列副反应发生。



不仅如此, H_2O 的存在, 还有利单体的自由基引发聚合和环氧键的开环聚合, 导致高聚物的生成。

5 结论

a. 一步法与二步法相比: 一步法操作简单, 二步法产率高。

b. 抗氧剂不仅可以抑制自由基聚合, 而且可以防止氧化反应的发生。

参考文献:

- [1] 精细化学品辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [2] 张吉林. 甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成[J]. 河南化工, 1998, (2): 18.
- [3] 孙晓云, 等. 相转移催化法合成甲基丙烯酸缩水甘油酯[J]. 石油化工, 1986, 15(12): 766.
- [4] 精细有机化工制备下册[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 488 - 498.

SYNTHESIS OF GLYCIDYL METHACRYLATE

WANG Nian-gui YE Chur-ping ZHU Rui-zhi

(Faculty of chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Glycidyl methacrylate was synthesized by reaction of methacrylic acid and epichlorohydrin in the presence of quaternary ammonium salt as catalyst. The result showed that two-step method was more effective than one-step method.

Key words: phase transfer catalysis; glycidyl methacrylate; epoxy resin